

Exhibit 4

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	Format
				<input type="button" value="Display Selected"/> Free

1.  1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007074908

WPI Acc No: 1987-074905/198711

XRAM Acc No: C87-031029

Two-component hair-dyeing agent - comprises 1st component  
contg. oxidative dye intermediate and iron cpd. and 2nd component contg.  
hydrogen peroxide

Patent Assignee: TAKARA BELMONT CO LTD (TAKA-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62026212	A	19870204	JP 85163823	A	19850726	198711 B
JP 94065643	B2	19940824	JP 85163823	A	19850726	199432

Priority Applications (No Type Date): JP 85163823 A 19850726

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 62026212	A	6		
-------------	---	---	--	--

JP 94065643	B2	4	A61K-007/13	Based on patent JP 62026212
-------------	----	---	-------------	-----------------------------

Abstract (Basic): JP 62026212 A

The agent comprises component 1, contg. oxidative dye intermediate as effective ingredient and cpd. contg. iron ion 1-100 ppm, and component 2, contg. hydrogen peroxide as effective ingredient.

USE - The agent offers excellent glossy finish in dyeing without irritating hair and skin.

0/0

Title Terms: TWO; COMPONENT; HAIR; DYE; AGENT; COMPRISE; COMPONENT; CONTAIN; OXIDATION; DYE; INTERMEDIATE; IRON; COMPOUND; COMPONENT; CONTAIN;

HYDROGEN; PEROXIDE

Derwent Class: D21; E36

International Patent Class (Main): A61K-007/13

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	Format
				<input type="button" value="Display Selected"/> Free

© 2005 Dialog, a Thomson business

Best Available Copy

【物件名】

甲第4号証

【添付書類】

6 275

## 甲第4号証

①日本国特許庁(JP) ②特許出願公開

③公開特許公報(A) 昭62-26212

④Int.Cl.<sup>4</sup>  
A 61 K 7/13識別記号 廈内整理番号  
7417-4C

⑤公開 昭和62年(1987)2月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

## ⑥発明の名称 染毛剤

⑦特願 昭60-163823  
⑧出願 昭60(1985)7月26日

⑨発明者 潤川 博嗣 大阪市南区島之内2丁目13番22号 タカラベルモント株式会社内

⑩発明者 吉井 伸一 大阪市南区島之内2丁目13番22号 タカラベルモント株式会社内

⑪出願人 タカラベルモント株式 大阪市南区島之内2丁目13番22号  
会社

⑫代理人 弁理士 萩野 秀雄

## 明細書

## 1.発明の名称

染毛剤

## 2.特許請求の範囲

酸化染料中間体を有効成分として含有すると共に鉄イオン化合物を鉄イオンとして1~100ppm含有する第1剤と、過酸化水素を有効成分として含有する第2剤とからなることを特徴とする染毛剤。

## 3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本考案は染毛剤、詳しくは染毛処理時間を極めて短縮し得ると共に染毛に際して頭皮及び毛髪に対する損傷が少なく、かつ染毛後の感触にも優れた酸化染毛剤に関する。

(従来の技術)

従来、毛髪の染色に使用される染毛剤としては、酸化染毛剤が1次染毛剤や金属性染毛剤等の他の染毛剤と比較して、永久染毛剤と呼ばれるようになり待ちが良く、色調も豊富で仕上がりが鮮明である

ことから、近年染毛剤の主流を占めるに至っている。

この酸化染毛剤は一般に染料中間体を主剤とし、これにアンモニアなどのアルカリ剤を配合してpHを9~11に調整した第1剤と、4~8%の過酸化水素に少量の安定剤を配合してpHを2~3に調整した第2剤とからなり、染毛処理の直前に第1剤と第2剤とを混合し、pH 9~10の液体として毛髪に塗布し使用されるものである。しかし、第1剤中に配合されるアルカリ剤は毛髪への染料中間体の浸透、吸着を高めると共に、第2剤中の過酸化水素を分解して酸素の発生を促進させる重要な作用を有し、又、この酸素は毛髪のメラニン色素を酸化して脱色する作用と、第1剤中の染料中間体を酸化還元し、毛髪内部に不溶性の発色色素を生成させる作用を有する。

しかし、このような従来の酸化染毛剤では、第1剤中の染料中間体が酸化還元して不溶性色素が形成されるまでに30~40分の長時間を要するため、被施術人にとってはこの長時間の間停止状

## 特開昭62-26212 (2)

色を維持しなければならない苦痛を伴なうと共に、pH9～10の強アルカリ溶液で長時間処理されるため、顔皮、毛髪に少なからず損傷を与えるという欠点がある。

## (発明が解決しようとする問題点)

本発明は従来の酸化染毛剤のかかる欠点に着目してなされたもので、第1剤中の染料中間体の酸化還元が迅速に進行することにより処理時間を著しく短縮することができ、又、處理液のpHも中性附近に保持することにより、顔皮、毛髪への損傷及び負担を軽減し、さらに仕上りの感触についても優れた染毛剤を提供することを目的とする。

## (問題点を解決するための手段)

本発明者等はかかる目的を達成する手段について種々研究を行なった結果、第1剤中の染料中間体に鉄イオンを酸化させることによって、第2剤中の過酸化水素による酸化反応を鉄イオンを介して接触的に促進し得ると共に、第1剤中に配合されるアルカリ剤についてもアンモニアに代えてアルカリ度の弱い有機アミンを使用し、第1剤

と第2剤との混液のpHを中性附近に保持することにより、上記の目的を効果的に達成し得ることを更に本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は酸化染料中間体を有効成分として含有すると共に、鉄イオン化合物を鉄イオンとして含有する第1剤と、過酸化水素を有効成分として含有する第2剤とからなる染毛剤である。

本発明において染毛剤の第1剤中に有効成分として含有される染料中間体は、反応によって不溶性の発色還元体を生成する試電子試薬前駆体とカップリング剤とからなる。このうち試電子試薬前駆体としては4-フェニレンジアミン、トルエン-2,5-ジアミン、4-アミノフェノールなどが挙げられ、一方、カップリング剤としては4-フエニレンジアミン、4-アミノフェノール、レゾルシン、2,6-ジアミノピリジン、ローナフトール、5-アミノ-1-クレゾールなどが挙げられる。

これらの染料中間体の組合せとpHの調整により

黒色から茶、赤色に至る種々の色調の発色還元体を生成させることができる。

次に、第1剤中に微量添加される鉄イオン化合物としては、塩化第2鉄が最も望ましいが液中で2倍又は3倍の鉄イオンを生成する化合物であればよく、硫酸第1鉄、硫酸第2鉄、硫酸第1鉄アソニウム、硫酸第2鉄アソニウム、クエン酸第2鉄、クエン酸鉄アソニウム、シニウ酸第1鉄、乳酸第1鉄、ピロリン酸第2鉄なども使用することができる。

これらの鉄イオン化合物は鉄イオンとして第1剤中に1～100ppm添加される。添加量が1ppm未満ではその効果が十分でなく、又、100ppmを超えるときは第1剤中で染料中間体自身が反応し不溶性還元体となってしまい染毛効果が得られないで好ましくない。

又、第1剤中に配合される浸透促進剤としてのアルカリ剤としては、アンモニアでは強アルカリであるため従来の染毛剤と同様の問題点を生ずるほか、鉄イオン化合物が不溶性の水酸化鉄を生成

して本発明における鉄イオンの作用機能を阻害するので好ましくない。そのため、このような問題を生ずることのないアルカリ剤として有機アミンが使用される。この有機アミンとしては例えはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができる。

以上述べた染料中間体、鉄イオン化合物、有機アミン等は、染毛剤に通常配合される溶剤、クリームベース剤、界面活性剤、乳化剤、香料等と共に精製水に溶解させることにより第1剤とされる。このようにして調製される第1剤のpHは約8.5前後である。

次に、第2剤は過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を第2剤全量中に4～6重量割合すると共に、過酸化水素の安定剤、pH調整剤を精製水に加えて全体のpHを約2～3に調整して得られるものである。

上記の第1剤と第2剤は使用時に夫々約1:1(重量比)の割合で混合し、そのpHを約8.5～8.5の範囲に調整して使用に供される。

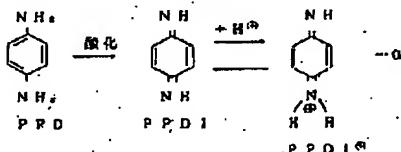
(3)

特開昭62-26212

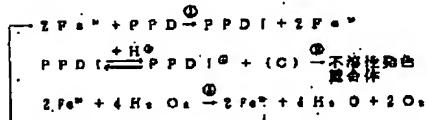
## 〔作用〕

本発明における染料中間体からの発色化合物の生成機構は以下の如くである。

すなわち、染料中間体を構成する親電子試薬基としてp-フェニレンジアミン(PPD)を使用した場合を例として説明すると、先ず、PPDは式①のように酸化されてp-フェニレンジイミン(PPDI)となるが、こ



のPPDIはプロトノ化されたジイミニアラムイオン(PPDI<sup>+</sup>)と平衡状態にあり、このPPDI<sup>+</sup>が親電子試薬となって式②のように電子の豊富なカップリング剤(C)と



うちに①の間に又、2価の鉄イオン(Fe<sup>2+</sup>)で低加された場合は①-②の間に反応が進み、一方鉄イオンは3価=2価の酸化還元を繰返し、結果反応生成物は発色した不溶性の酸化染料化合物と過酸化水素分解物となり、2倍又は3価の鉄イオン化合物は反応の触媒として機能したことになる。

このように本發明によれば、PPDが従来の酸化染料のようにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>により酸化されてPPDIを生成する反応に比し、Fe<sup>2+</sup>により酸化されてPPDIを生成する反応が格段に速い。又、PPDIが生成された後、カップリング剤(C)と反応して不溶性発色化合物を生成する反応は前述のように極めて速いから、染毛処理時間は極めて短縮されることになる。

## 特開昭62-26212 (3)

PPDI + カップリング剤 (C) → 不溶性発色化合物

…(3)

反応し、2量体及び3量体を経て最終的に不溶性の発色化合物を生成する。

この場合、式③の反応は瞬時に迅速に行なわれるため、反応の半途段階は式④におけるPPDIからPPDIの生成速度にある。

一方、PPDは3価の鉄イオン(Fe<sup>3+</sup>)存在下で、次式④のようにPPDIと3価の鉄イオン(Fe<sup>3+</sup>)との間に平衡関係にあるが、



2価の鉄イオン(Fe<sup>2+</sup>)は過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)により式④のように酸化され  

$$\text{F e}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{F e}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \quad \dots(4)$$

で直ちに3価の鉄イオン(Fe<sup>3+</sup>)に戻るため、

式④の平衡は常に右矢印方向に進行し、PPDは

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の存在下でFe<sup>2+</sup>により速かにPPDI

に変換される。

従って、上記の反応機構を総めると、次式のよ

## 〔実施例〕

以下に本発明を実施例及び比較例を経て更に詳細に説明する。

## 〔染毛剤の調製〕

先ず次表左欄に示す配合剤を用いて実施例1～4の本発明の第1剤を調製した。

## 実施例

配 合 剂	実施例			
	1	2	3	4
(親電子試薬前駆体) p-フェニレンジアミン	重量部 1.2	重量部 1.1	重量部 1.1	重量部 0.9
p-アミノフェノール		0.4	0.4	0.4
(カップリング剤) p-フェニレングリ		0.4		
p-アミノフェノール レブルシン		0.2	0.2	0.15
2,6-ジアミノピリジン	0.3		0.3	0.1
5-アミノ-8-クレゾール				0.25
(鉄イオン化合物) (塗化鉄を鉄(Fe) <sub>2</sub> 濃度ppm)	0.002 (4)	0.01 (20)	0.001 (2)	0.002 (4)

(4)

特開昭62-26212

組合剤	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
(タリームペース特) ステアリルアルコール	5.0	5.0	5.0	5.0				
ワセリン	2.0	2.0	2.0	2.0				
ミリストリ脂イソブロービル	2.0	2.0	2.0	2.0				
(乳化剤) ポリオキシエチレン セチルエーテル	1.5	1.5	1.5	1.5				
塗化ステアリルトリメチルアミンセタウム	3.0	3.0	3.0	3.0				
(有機アミン) ジノエチノールアミン	0.8	0.8	1.5	1.5				
(香料)	0.2	0.2	0.2	0.2				
精製水	84.1	84.0	82.8	84.5				
全量	100.0	100.0	100.0	100.0				

特開昭62-26212(4)

又、実施例1~4の第1剤に混用される第2剤を以下の配合割を用いて調製した。

第2剤

配合剤	配合割合
過酸化水素	6
(安定剤)	
フェナセチン	適量
(pH調整剤)	
リン酸+酸性ビロリン酸ナトリウム	全量のpH2.7に調節
精製水	適量
全量	100.0

上記第1剤と第2剤とを夫々1:1(重量比)で混合して本発明の染毛剤を調製直前に調製した。  
調製した染毛剤のpH及び比較例(従来市販品)のpHは以下の通りであった。

区分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
染毛剤pH	7.6	7.5	7.8	7.8	9.7

## 【染色試験】

ナクの白い毛束約1gを一束にし、実施例1~4及び比較例の染毛剤2.0gを夫々並布して自然放置し、染色時間と得られた色調を調査した結果は第1表のとおりであった。

第1表

区分	染色時間(分)	色調
実施例1	5	黒青色
実施例2	10	黒かっ色
実施例3	10	暗かっ色
実施例4	5	黒かっ色
比較例	30	黒かっ色

## 【頭髪染毛試験】

白髪混じりの人の頭髪を実施例1~4及び比較例の染毛剤を用いて処理し、処理時間及び染色強度として色調、感触、触について夫々10名のパネルについて評価した結果を第2表に示した。なお表中の○印は比較例に比し良い、△印は同等であることを示す。

第2表

区分	処理時間 (分)	染色状態		
		色調	感触	感
実施例1	5	均一な黒 青色	○	△
実施例2	10	均一な黒 かっ色	○	△
実施例3	10	均一な黒 かっ色	○	△
実施例4	5	均一な黒 かっ色	○	○
比較例	30	均一な黒 青色	—	—

以上の試験結果から実施例1~4に示す本発明の染毛剤による処理時間は5~10分と従来の染毛剤の30分に比し大幅に短縮することができ、又、染毛による色調も黒青色から黒かっ色に至る種々の色調に均一に染毛され、又、処理後の毛髪の感触も従来品に比し格段に優れており、図についても従来品と同等かより優ることが判明した。(発明の効果)

本発明の染毛剤は以上詳説に説明した作用及び

実施例の結果からも明らかのように、飛化染料中間体を有効成分として含有する第1剤中に鉄イオン化合物を微量含有させることによって、飛電子試験用樹脂の酸化による飛電子試験の生成を従来の過酸化水素のみによる酸化に比し著しく促進させることに成功したから、飛電子試験とカーブリング剤との反応に基づく不溶性染色合体の生成に対する処理時間が従来の染毛剤に比し極めて短縮され、被毛術人に与える苦痛を殆ど解消できる効果が得られる。又、本発明の染毛剤はアンモニアのような強アルカリ剤を使用せず、有機アミンを使用してそのpHを中性附近の6.8～8.5の範囲に調整したから、従来の染毛剤に比し頭皮、毛髪を損傷するおそれもなく、かつ仕上りの感触、感についても格段に優れた効果が得られる等の利点がある。

特許出願人 タカラベルモント株式会社

代理人 廣野秀雄

## 特開昭62-26212 (5)

特開62-26212 (5) (回復)

昭和60年 9月30日

特許出願官 第二課 染色部 調定

1. 事件の表示 昭和60年 特許第 第183823号

2. 発明の名称 染毛剤

3. 稽正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市東区島之内 2丁目18番2号  
名前 タカラベルモント株式会社

4. 代理人

住所 東京都千代田区内神田2-1-1 (新日本ビル) ⑩100  
郵便番号 102-3171 (東京)

氏名 (602) 井澤士郎 郵便番号 232

5. 稽正命令の日付 通知 年月日

6. 稽正により追加する発明の数

7. 稽正の対象 既存の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の範

8. 稽正の内容 既存の通り

方 式

回復

記載欄	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(飛電子試験的結果) カーブリング剤	塗膜部 0.2 基底部 0.1	塗膜部 0.1 基底部 0.0	塗膜部 0.1 基底部 0.0	塗膜部 0.1 基底部 0.0	塗膜部 0.1 基底部 0.0
・アミノフェノール		0.4	0.4	0.4	
(カーブリング剤) ・アミン	0.4				0.4
・アミノフェノール		0.1	0.2	0.15	
レゾルシン		0.3	0.3	0.1	
2-アミノ-4-ノビオ グリ	0.3				0.3
5-アミノ-2-クレゾ ン				0.30	
(飛電子試験的結果) 過酸化物類	0.002 (0)	0.01 (1)	0.001 (2)	0.002 (4)	0.00025 (0.0)
(クリークペース剤) ステアリルアルゴー ル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ケセリン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
トリスチル酸イソジ ン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(漂白剤) セチルオキシエチレン セチルエチル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

(6) □

特開昭62-26212

特開昭62-26212(6) □

記号	実施例				
	1	2	3	4	5
低化水アミルトリ メチルアンモニウム	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(有機アミン) ジメチルエタノールアミ ン	0.3	0.3			0.3
トリエタノールアミ ン			1.5	1.5	
(香料)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
着色料	84.1	84.0	83.8	84.8	84.1
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

6) 図、第12頁第1行、「実施例1～4」を「実  
施例1～5」と修正する。7) 図、第12頁下第1行～第2行の表中、上欄の  
「実施例6」と「比較例」との間に「実施例5」  
を挿入し、下欄の「7.8」と「9.7」ととの間に「  
7.5」を挿入する。8) 図、第13頁第1段の区分欄中「実施例4」の  
次に「実施例5」を挿入し、「実施例5」に対応  
する発色時間の欄に「8」、色調欄に「墨青色」  
を先々挿入する。9) 図、第14頁第2段の区分欄中「実施例4」の  
次に「実施例6」を挿入し、「実施例5」に対応  
する発色時間の欄に「8」、色調欄に「均一な  
墨青色」、透射の欄に「O」、染の欄に「△」を  
先々挿入する。10) 図、第14頁下第9行、「実施例1～4」を「  
実施例1～5」と修正する。)

特許出願人 クカラベルモント株式会社

代理人 国野秀樹



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**